

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

U-HD  
##2  
9-8.00



## Bescheinigung

jc625 U.S. PRO  
09/499363  
02/10/00



Die RheinChemie Rheinau GmbH in Mannheim/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von Dithiophosphorsäurepolysulfid-Gemischen"

am 19. Februar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 07 F 9/165 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 15. November 1999

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Weihmayer

Aktenzeichen: 199 06 986.7

## Verfahren zur Herstellung von Dithiophosphorsäurepolysulfid-Gemischen

Die Erfindung bezieht sich auf ein neues Verfahren zur Herstellung von Dithiophosphorsäurepolysulfid-Gemischen ausgehend von Dithiophosphorsäuredisulfid.

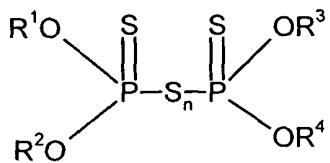
Dithiophosphorsäurepolysulfide sind bekannt, ebenso ihre Verwendung als Vulkanisationsmittel oder Vulkanisationsbeschleuniger für die Kautschukvulkanisation (vgl. DE 19 36 694, DE 22 49 090 sowie DE 44 31 727). Dithiophosphorsäurepolysulfide können hergestellt werden aus den entsprechenden Dithiophosphorsäuren bzw. deren Alkalosalzen und Schwefelchloriden, wie Dischwefeldichlorid oder Schwefeldichlorid.

Nachteilig bei der Umsetzung der Dithiophosphorsäuren mit Schwefelchloriden ist die hohe Korrosivität der Schwefelchloride und deren unangenehmer Geruch, was zu Handling-Problemen führt und entsprechende, aufwendige Apparaturen erforderlich macht. Gemäß EP 0 383 102 A1 disproportioniert Schwefeldichlorid außerdem sehr leicht, so daß nach diesem Verfahren die Dithiophosphorsäuretrisulfide direkt nicht zugänglich sind.

Zusätzlich neigen die nach dem zuvor beschriebenen Verfahren erhaltenen Dithiophosphorsäuretetrasulfide aufgrund ihrer geringeren Stabilität zur Schwefelabspaltung. Um solches zu verhindern ist es erforderlich, die Dithiophosphorsäuretetrachloride gegen eine Schwefelausfällung zu stabilisieren, wie es beispielsweise in DE 44 31 727 beschrieben wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, ein Verfahren zur Herstellung von Dithiophosphorsäurepolysulfid-Gemischen zur Verfügung zu stellen, das den Einsatz von Schwefelchloriden vermeidet und zu schwefelstabilen Dithiophosphorsäurepolysulfidgemischen führt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Dithiophosphorsäurepolysulfid-Gemischen der Formel



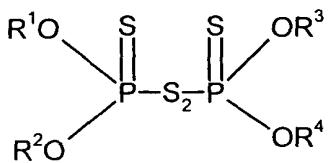
5        worin

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für einen geradkettigen oder verzweigten  
C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenylrest, C<sub>5</sub>-C<sub>28</sub>-Cycloalkylrest, C<sub>5</sub>-C<sub>28</sub>-  
Cycloalkenylrest sowie einen C<sub>6</sub>-C<sub>28</sub>-Arylrest oder C<sub>7</sub>-C<sub>28</sub>-Aralkylrest  
10        stehen

und

n        für Zahlen von 2,5 bis bis 3,5 steht,

15        das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Dithiophosphorsäuredisulfide der Formel



worin

20        R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die obengenannte Bedeutung besitzen,  
mit 0,5 bis 1,5 Mol Schwefel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, bei  
Temperaturen von 100 bis 140°C umsetzt.

25

Die Zahlenwerte für n ergeben sich durch statistische Ermittlung, entsprechend der Schwefel-Kettenverteilung im Molekül.

5 Die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> der obengenannten Formeln können durch geeignete, für die spätere Verwendung der Polysulfide nicht störende Reste substituiert sein, wobei insbesondere Alkylreste und Cycloalkylreste zu nennen sind.

Bevorzugt sind als Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylreste, insbesondere C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylreste, zu nennen, insbesondere verzweigte Alkylreste, wie 2-Ethyl-hexyl.

10

Bevorzugt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Dithiophosphorsäure-polysulfidgemische hergestellt, in denen n für Zahlen von 2,8 bis 3,3 steht.

15

Die in das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzenden Dithiophosphorsäuredisulfide sind ebenfalls bekannt und beispielsweise beschrieben im Journal of Applied Polymer Science, Vol. 19, pp. 865-877 (1975). Hergestellt werden die Disulfide beispielsweise durch Oxidation von Dithiophosphorsäure mit Wasserstoffperoxid oder HOCl oder einer Mischung aus Kaliumbromid und Wasserstoffperoxid.

20

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die eingesetzten Disulfide bevorzugt mit 0,8 bis 1,3 Mol elementarem Schwefel umgesetzt, wobei Temperaturen von 110 bis 130°C, insbesondere 120 bis 130°C, bevorzugt sind.

25

Falls die Umsetzung in Lösung durchgeführt werden soll, werden als Lösungsmittel insbesondere aliphatische Lösungsmittel, beispielsweise Benzin, aromatische Lösungsmittel, z.B. Toluol, oder halogenierte aromatische Lösungsmittel, wie Chlorbenzol, eingesetzt. Die Lösungsmittel können selbstverständlich auch im Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Die Menge an Lösungsmittel kann leicht durch entsprechende Vorversuche bestimmt werden. Üblicherweise sind Mengen an Lösungsmittel von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsmenge des eingesetzten Disulfids.

- 5      Weiterhin ist es möglich, nach erfindungsgemäßer Umsetzung Wasserstoffperoxid zuzusetzen, um gegebenenfalls auftretende Farbveränderungen zu verhindern. Dabei wird das Wasserstoffperoxid in Mengen von 0,1 % bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsmenge des eingesetzten Disulfids eingesetzt.
- 10     Abhängig von den angewandten Reaktionsbedingungen beträgt die Reaktionszeit ca. 10 Minuten bis ca. 6 Stunden.

Da die erfindungsgemäß hergestellten Dithiophosphorsäurepolysulfide besonders schwefelstabil sind, d.h. nicht zur Absetzung von Schwefelkristallen neigen, eignen sie sich besonders für den Einsatz als Schwefelspender für die Vulkanisation von Natur- und Synthesekautschuk sowie für die Latex-Vulkanisation von Natur- und Synthesekautschuk-Latex.

## Beispiele

### Beispiel 1

5 999,0 g (2,6179 Mol) O,O-Di-2-ethylhexylthiophosphorsäurediester (C<sub>8</sub>-DTPS) mit einer Säurezahl von 147 mg KOH/g und 1,0 g (0,0084 Mol) Kaliumbromid werden in einem mit Rührer, Tropftrichter, Gaseinleitung und Rückflußkühler versehenen Kolben bei Raumtemperatur vorgelegt und auf 30°C temperiert.

10 Anschließend werden 163,2 g (1,4399 Mol) Wasserstoffperoxid so zugetropft, daß die Temperatur bei dieser stark exothermen Reaktion nicht über 40°C ± 5°C ansteigt.

15 Zur Beschleunigung der Phasentrennung werden 50 g Benzin (80-110) und 10 g Natriumchlorid zugegeben und der Ansatz bei 40°C ± 5°C stehen gelassen, bis die Phasen sauber getrennt sind.

Die unten befindliche wässrige Phase wird abgetrennt. Die gelbe, trübe organische Phase wird auf 70°C ± 5°C erwärmt und im Vakuum (20 bis 60 mbar) destilliert. Anschließend wird über 1 % Kieselgur filtriert.

20 Für die zweite Reaktionsstufe wird der Ansatz 5 Minuten mit Stickstoff ausgeblasen. Danach werden 46,1 g (1,4399 mol) Schwefel zugegeben und die Reaktionsmischung auf 122°C ± 2°C erwärmt, um den Schwefel einzukochen. Der Ansatz wird vier Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt.

25 Anschließend kann das gelbe Produkt ohne Filtration abgefüllt werden. Das Produkt zeigt auch nach mehreren Monaten keine Trübung oder Ausscheidungen.

30 Die Kettenverteilung in dem erhaltenen Dithiophosphorsäurepolysulfid-Gemisch wurde durch Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) bestimmt und setzt sich wie folgt zusammen:

n = 1	0,8 %	n = 4	19,9 %	n = 7 2,5 %, jeweils bezogen auf die Flächen der HPLC-Signale
n = 2	29,2 %	n = 5	8,1 %	
n = 3	35,5 %	n = 6	4,4 %	

### Vergleichsbeispiel 1

5 6 000 g (15 Mol) O,O-Di-2-ethylhexyldithiophosphorsäurediester ( $C_8$ -DTPS) mit einer Säurezahl von 139,8 mg KOH/g und 300 g Benzin 80-100 werden bei Raumtemperatur vorgelegt. Innerhalb von 1,5 h werden 2553,2 g 23,5 %ige (15,0 mol) Natronlauge zugegeben, wobei die Temperatur auf 45°C ansteigt. Anschließend wird auf 55°C hochgeheizt, um dann innerhalb von 5 h 1 003 g (7,4 mol)  $S_2\text{-Cl}_2$  zuzutropfen. Zur Komplettierung der Reaktion wird noch 30 Minuten nachgerührt.

10 Anschließend wird der Ansatz mit ca. 600 g 8 %ige  $NaHCO_3$ -Lösung auf pH 7 eingestellt. Um eine gute Phasentrennung zu erreichen, wird auf 65°C aufgeheizt und 1 200 g Wasser zugegeben.

15 Nach der Abtrennung der wässrigen Phase wird das Produkt 3 h bei 70°C im Wasserstrahlvakuum andestilliert. Anschließend wird unter Verwendung eines Filterhilfsstoffes über eine beheizte Druckfilternutsche filtriert. Das Produkt zeigt bereits nach wenigen Stunden gelbe kristalline Ausscheidungen, die sich als Elementarschwefel  
20 herausstellen.

### Vergleichsbeispiel 2

25 6 000 g (15 Mol) O,O-Di-2-ethylhexyldithiophosphorsäurediester ( $C_8$ -DTPS) mit einer Säurezahl von 139,8 mg KOH/g und 300 g Benzin 80-100 werden bei Raumtemperatur vorgelegt. Innerhalb von 1,5 h werden 2553,2 g 23,5 %ige (15,0 mol) Natronlauge zugegeben, wobei die Temperatur auf 45°C ansteigt. Anschließend wird

auf 55°C hochgeheizt, um dann innerhalb von 5 h 1 003 g (7,4 mol) S<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> zuzutropfen. Zur Komplettierung der Reaktion wird noch 30 Minuten nachgerührt.

5 Anschließend wird der Ansatz mit ca. 600 g 8 %ige NaHCO<sub>3</sub>-Lösung auf pH 7 eingestellt. Um eine gute Phasentrennung zu erreichen, wird auf 65°C aufgeheizt und 1 200 g Wasser zugegeben.

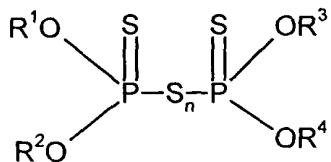
10 Nach der Abtrennung der wässrigen Phase werden bei 65°C 282 g 2-Ethylhexansäure und 180 g Zinkoxid zur Stabilisierung gegen Schwefelausfällung portionsweise zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 h bei 70°C nachreagiert.

15 Zur Trocknung wird das Produkt 3 h bei 70°C im Wasserstrahlvakuum andestilliert. Abschließend wird unter Verwendung eines Filterhilfsstoffes über eine beheizte Druckfilternutsche filtriert. Das Produkt zeigt bereits nach einigen Tagen gelbe kristalline Ausscheidungen, die sich als Elementarschwefel herausstellen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Dithiophosphorsäurepolysulfid-Gemischen der Formel

5



,

worin

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für einen geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenylrest, C<sub>5</sub>-C<sub>28</sub>-Cycloalkylrest, C<sub>5</sub>-C<sub>28</sub>-Cycloalkenylrest sowie einen C<sub>6</sub>-C<sub>28</sub>-Arylrest oder C<sub>7</sub>-C<sub>28</sub>-Aralkylrest stehen

10

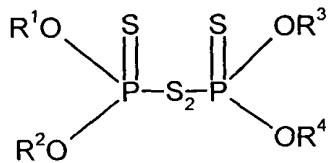
und

15

n für Zahlen von 2,5 bis 3,5 steht,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Dithiophosphorsäuredisulfide der Formel

20



,

worin

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die obengenannte Bedeutung besitzen,

25

mit 0,5 bis 1,5 Mol Schwefel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, bei Temperaturen von 100 bis 140°C umsetzt.

2. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Dithiophosphorsäurepolysulfidgemische als Schwefelspender für die Vulkanisation von Natur- und Synthesekautschuk.
- 5 3. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Dithiophosphorsäurepolysulfidgemische als Schwefelspender in der Latexvulkanisation von Natur- und Synthesekautschuk-Latex.
- 10

## Verfahren zur Herstellung von Dithiophosphorsäurepolysulfid-Gemischen

### Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Dithiophosphorsäurepolysulfid-Gemischen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Dithiophosphorsäuredisulfide mit Schwefel bei erhöhten Temperaturen umsetzt. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Dithiophosphorsäurepolysulfid-Gemische finden Verwendung als Schwefelspender für die Vulkanisation von Natur- und Synthesekautschuken sowie in der Latex-Vulkanisation von Natur- und Synthesekautschuk-Latex.